

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masaaki MIYAMOTO, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/813,042

EXAMINER:

FILED: March 31, 2004

FOR: AROMATIC POLYCARBONATE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, POLYCARBONATE COMPOSITION, AND HOLLOW CONTAINER OBTAINED FROM THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Serial Number PCT/JP03/04570, filed April 10, 2003, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
- | <u>Application No.</u> | <u>Date Filed</u> |
|------------------------|-------------------|
| | |

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-119514	April 22, 2002
JAPAN	2002-337099	November 20, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 4 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 1 9 5 1 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 1 1 9 5 1 4]

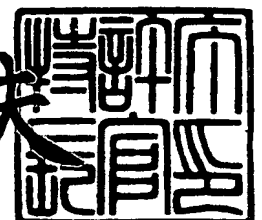
願 人 三 菱 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 4 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J08177

【提出日】 平成14年 4月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 64/30

【発明の名称】 分岐化芳香族ポリカーボネート及びその製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内

 【氏名】 宮本 正昭

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内

 【氏名】 田山 貴郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000005968

 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100103997

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 035035

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

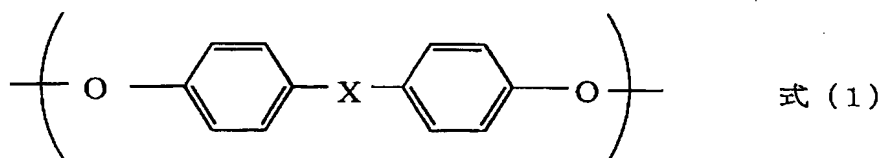
【発明の名称】 分岐化芳香族ポリカーボネート及びその製造方法

【特許請求の範囲】

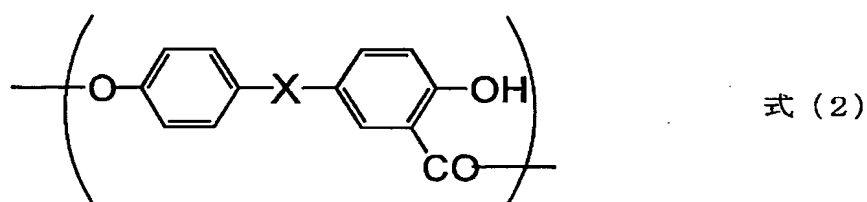
【請求項 1】

エステル交換法により得られる粘度平均分子量 16,000 以上の芳香族ポリカーボネートであって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 2.85 ~ 4.50 の範囲内であり、一般式 (1) で表される構造単位 1 モルに対する一般式 (2) ~ (5) で表される分岐構造単位の合計モル数の比が 0.15 ~ 0.45 mol % であることを特徴とする分岐化芳香族ポリカーボネート。

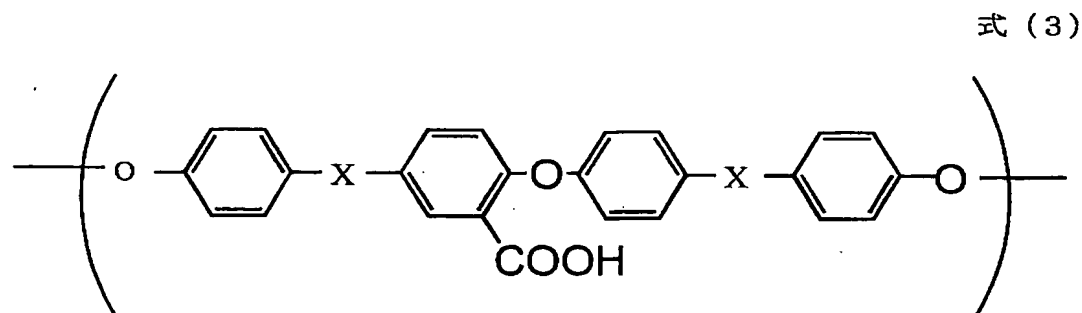
【化 1】



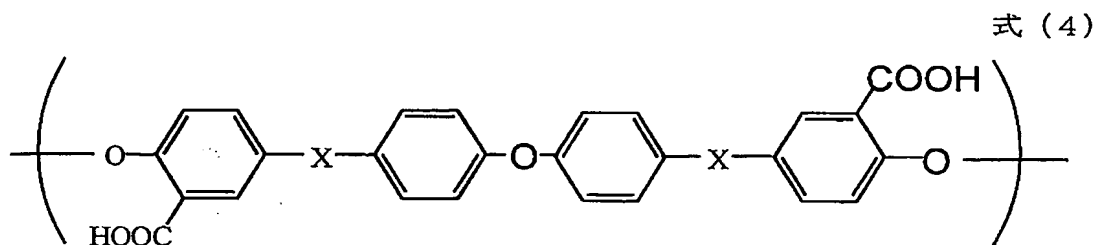
【化 2】



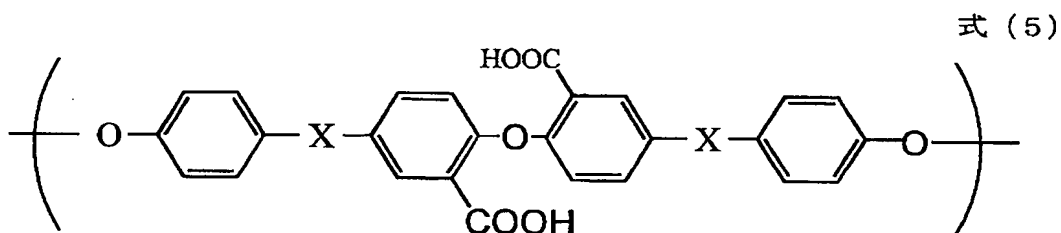
【化 3】



【化 4】



【化 5】

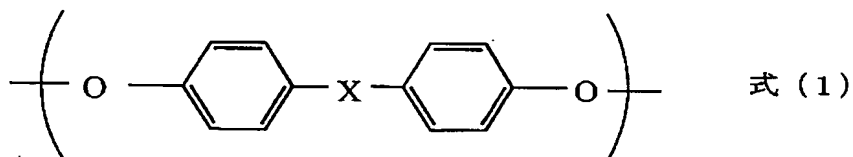


(式 (1) ~ (5) 中、X は、単結合、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基又は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ で示される 2 価の基からなる群から選ばれるものである。)

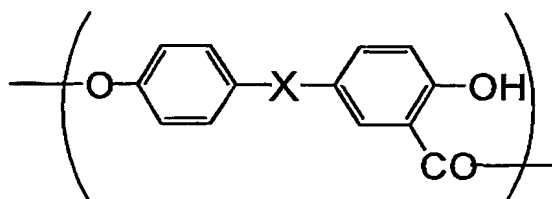
【請求項 2】

エステル交換法により得られる粘度平均分子量 16,000 以上の芳香族ポリカーボネートであって、下記式 (6) で算出される粘度平均分子量 (M_v) と分子総末端数から算出される数平均分子量 (M_n') との比 (M_v/M_n') が 1.80 ~ 3.50 の範囲内であり、一般式 (1) で表される構造単位 1 モルに対する一般式 (2) ~ (5) で表される分岐構造単位の合計モル数の比が 0.15 ~ 0.40 mol % であることを特徴とする分岐化芳香族ポリカーボネート。

【化 6】

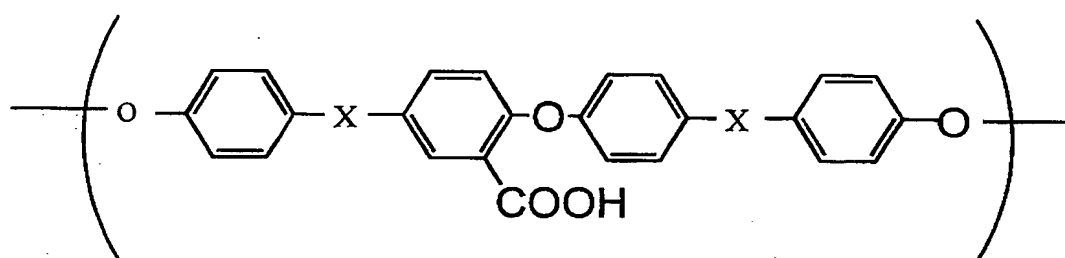


【化7】



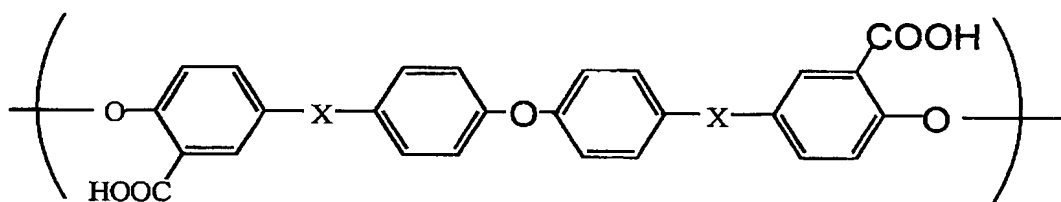
式(2)

【化8】



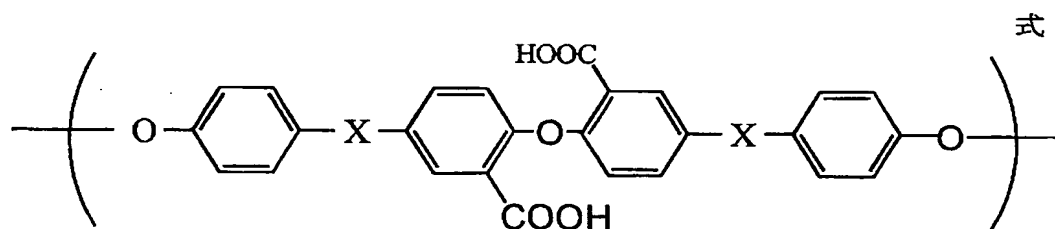
式(3)

【化9】



式(4)

【化10】



式(5)

(式(1)～(5)中、Xは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基又は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2$

ーで示される 2 価の基からなる群から選ばれるものである。)

【数 1】

$$\eta_{sp}/C = [\eta] \times (1 + 0.28 \eta_{sp}) \quad \text{式 (6)}$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times (M_v)^{0.83}$$

(式 (6) 中、 η_{sp} はポリカーボネート樹脂の塩化メチレン溶液について 20℃ で測定した比粘度であり、C はこの塩化メチレン溶液の濃度である。塩化メチレン溶液としては、ポリカーボネート樹脂の濃度 0.6 g/dl のものを用いる。

)

【請求項 3】

粘度平均分子量が 24,000 以上の芳香族ポリカーボネートである請求項 1 又は 2 に記載の分岐化芳香族ポリカーボネート。

【請求項 4】

JIS K 7210 に準拠し、下記式 (7) で表されるフローレイト比 (MVR-R) が 15~45 の範囲である請求項 1~3 のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート。

$$MVR-R = MVR(21.6) / MVR(2.16)$$

式 (7)

【請求項 5】

式 (1) で表される構造単位 1 モルに対する式 (4) で表される分岐構造単位の合計モル数の比が 0.005~0.15 mol% である請求項 1~4 のいずれかに記載の分岐化芳香族ポリカーボネート。

【請求項 6】

式 (1) で表される構造単位 1 モルに対する式 (5) で表される分岐構造単位の合計モル数の比が 0.005~0.15 mol% である請求項 1~5 のいずれかに記載の分岐化芳香族ポリカーボネート。

【請求項 7】

炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物とを反応させて芳香族ポリカーボネートを製造するに際し、芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、金属量として 1.1~6 μmol のアルカリ金属化合物及び／又アルカリ土類金属化合物を

使用することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の分岐化芳香族ポリカーボネートの製造方法。

【請求項 8】

上記アルカリ金属化合物及び／又アルカリ土類金属化合物の金属量が芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、1.3～3.8 μ モル使用することを特徴とする請求項 7 に記載の分岐化芳香族ポリカーボネートの製造方法。

【請求項 9】

少なくとも 2 以上の重合槽により重合する工程を含む分岐化芳香族ポリカーボネートの製造方法であって、最終重合槽が横型であり、最終重合槽での反応温度が 280～300℃の範囲であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の分岐化芳香族ポリカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、品質の優れた分岐化芳香族ポリカーボネート及びその製造方法に関するものである。更に詳しくは、高荷重での流動性が改良され、さらに良好な色相を有するので、押出による加工及び射出成形、特に高融体強度及び押出物の優れた形状保持特性を有する材料を必要とするブロー成形による中空部分及び大型パネルや異形押出によるシートの用途に好適な分岐化芳香族ポリカーボネート及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート（以下、PCと記す）の製造方法としては、ビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法（界面法）、あるいはビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとを熔融状態でエステル交換反応させる方法（エステル交換法、あるいは熔融法）が知られている。このような方法によって得られるPCのうち一般に直鎖状PCは熔融弾性、熔融強度などの成形特性に改良の余地があり、この様な成形特性を改良する方法として多官能基性有機化合物を共重

合させて P C を分岐化させる方法が、例えば特公昭 4 4 - 1 7 1 4 9 号、同 4 7 - 2 3 9 1 8 号、同 6 0 - 1 1 7 3 3 号等各公報に提案されている。しかしながら、このような分岐状 P C を界面法で従来使用されている分岐化剤を用いて上記溶融法にて製造した場合は得られる分岐状 P C は、分岐化剤が高温で分解等を起こして、目標とする溶融特性が得られず、また色相も悪化するという問題点が生じ、製品にはならなかった。そのため高荷重での流動性が改良され、さらに良好な色相を有するので、押出による加工及び射出成形、特に高融体強度及び押出物の優れた形状保持特性を有する材料を必要とするブロー成形による中空部分及び大型パネルや異形押出によるシートの用途に好適な分岐化芳香族ポリカーボネートが望まれていた。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、品質の優れた分岐化芳香族ポリカーボネート及びその製造方法を提供するものであり、更に詳しくは、高荷重での流動性が改良され、さらに良好な色相を有するので、押出による加工及び射出成形、特に高融体強度及び押出物の優れた形状保持特性を有する材料を必要とするブロー成形による中空部分及び大型パネルや異形押出によるシートの用途に好適な分岐化芳香族ポリカーボネート、及び、この分岐化芳香族ポリカーボネートを効率よく製造する方法を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、溶融特性を維持しながら、色調の良い、分岐化芳香族ポリカーボネートを提供すべく鋭意検討したところ、分子量分布が特定の範囲であり、且つ主鎖中に特定の構造単位を特定量含有する分岐化芳香族ポリカーボネートは、溶融特性が優れており、さらに色調の良いものとなることを見い出し、本発明を完成するに至った。

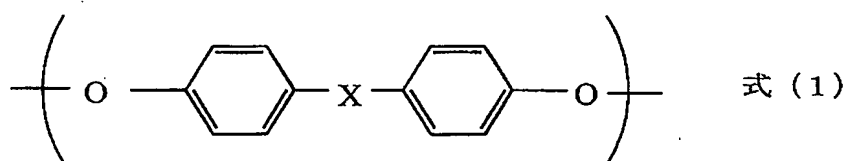
【 0 0 0 5 】

すなわち、本発明の要旨は、エステル交換法により得られる粘度平均分子量 1 6 , 0 0 0 以上の芳香族ポリカーボネートであって、ゲルパーミエーションクロ

マトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 2.85 ~ 4.50 の範囲内であり、一般式 (1) で表される構造単位 1 モルに対する一般式 (2) ~ (5) で表される分岐構造単位の合計モル数の比が 0.15 ~ 0.45 であることを特徴とする分岐化芳香族ポリカーボネートに存する。

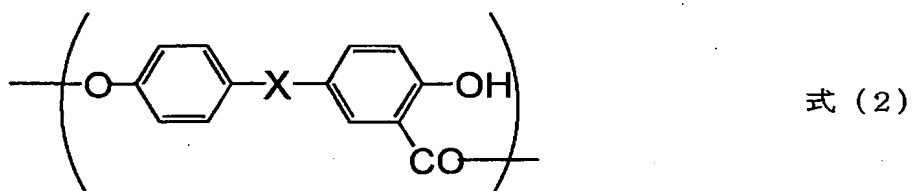
【0006】

【化11】



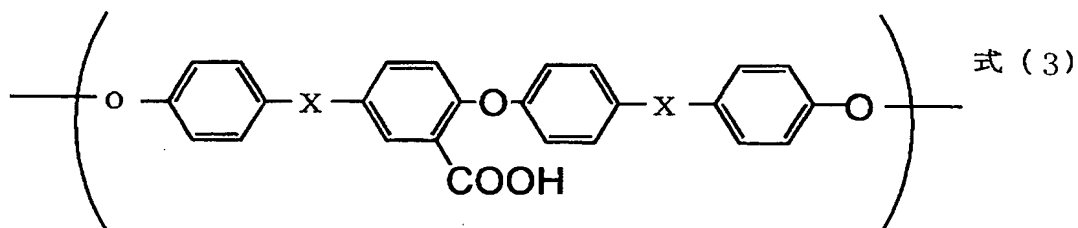
【0007】

【化12】



【0008】

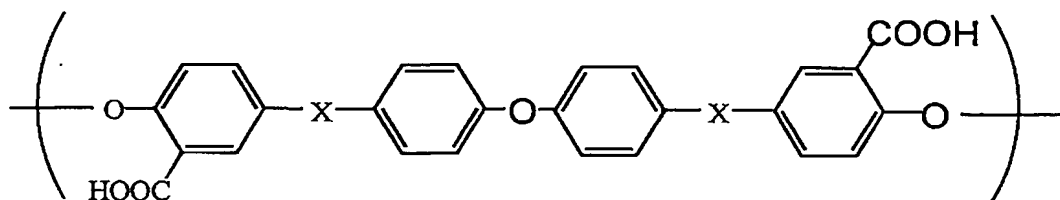
【化13】



【0009】

【化14】

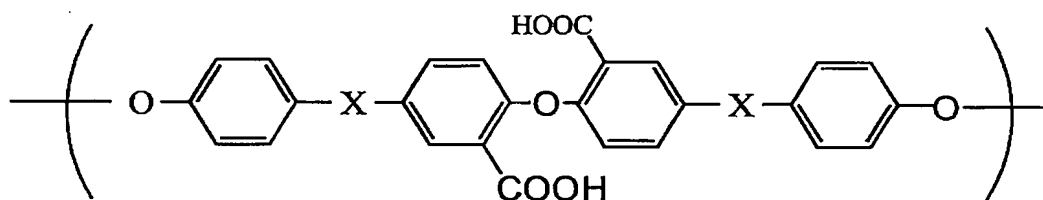
式(4)



【0010】

【化15】

式(5)



【0011】

(式(1)～(5)中、Xは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基又は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ で示される2価の基からなる群から選ばれるものである。)

【0012】

本発明の別の要旨は、下記式(6)で算出される粘度平均分子量(M_v)と分子総末端数から算出される数平均分子量(M_n')との比(M_v/M_n')が1.80～3.50の範囲内であり、一般式(1)で表される構造単位1モルに対する一般式(2)～(5)で表される分岐構造単位の合計モル数の比が0.15～0.45であることを特徴とする分岐化芳香族ポリカーボネートに存する。

【0013】

【数2】

$$\eta_{sp}/C = [\eta] \times (1 + 0.28 \eta_{sp}) \quad \text{式(6)}$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times (M_v)^{0.83}$$

【0014】

(式中、 η_{sp} はポリカーボネート樹脂の塩化メチレン溶液について20℃で測定した比粘度であり、Cはこの塩化メチレン溶液の濃度である。塩化メチレン溶液としては、ポリカーボネート樹脂の濃度0.6 g/dlのものをを用いる。)

また、本発明の別の要旨は、炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物とを反応させて芳香族ポリカーボネートを製造するに際し、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、金属量として1.1～6 μ モルのアルカリ金属化合物及び／又アルカリ土類金属化合物を使用することを特徴とする上記の分岐化芳香族ポリカーボネートの製造方法に存するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について具体的に説明する。

分岐化芳香族ポリカーボネートの製造方法：

本発明の分岐化芳香族ポリカーボネートは、原料として芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを用い、エステル交換触媒の存在下、熔融重縮合させることにより得ることができる。

炭酸ジエステル：

本発明で使用される炭酸ジエステルは下記の一般式(7)で表される。

【0016】

【化16】



【0017】

(式(7)中、A及びA'は、炭素数1～18の脂肪族基あるいは置換脂肪族基、又は芳香族基あるいは置換芳香族基であり、A及びA'は同一であっても異なってもよい。)

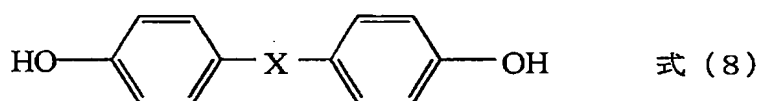
上記一般式 (7) で表される炭酸ジエステルは、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート等の炭酸ジアルキル化合物、ジフェニルカーボネート、及びジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネート等が例示されるが、好ましくはジフェニルカーボネート、置換ジフェニルカーボネートであり、特にジフェニルカーボネートが好ましい。これらの炭酸ジエステルは単独、あるいは2種以上を混合してもよい。

芳香族ジヒドロキシ化合物：

本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、通常、下記の一般式 (8) で表される。

【0018】

【化17】



【0019】

(式 (8) 中、Xは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基又は、—O—, —S—, —CO—, —SO—, —SO₂—で示される2価の基からなる群から選ばれるものである。)

一般式 (8) で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (「ビスフェノールA」ともいう)、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン等が例示されるが、特に好ましくは、ビスフェノールAが挙げられる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独でも2種以上の混合物でもよい。

【0020】

本発明で芳香族ポリカーボネートを製造するには、通常、芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノールAが用いられ、炭酸ジエステルとしてジフェニルカ

ーボネートが用いられるが、ジフェニルカーボネートはビスフェノール A 1 モルに対して、1.01~1.30 モル、好ましくは 1.02~1.20 の量で用いられることが好ましい。モル比が 1.001 より小さくなると、製造された芳香族ポリカーボネートの末端 OH 基が増加して、ポリマーの熱安定性が悪化し、また、モル比が 1.300 より大きくなると、同一条件下ではエステル交換反応の速度が低下し、所望とする分子量の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造が困難となる。

【0021】

エステル交換触媒:

本発明で、エステル交換触媒としては、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が使用され、補助的に、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物等の塩基性化合物を併用することも可能であるが、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が単独で使用されることが特に好ましい。

【0022】

アルカリ金属化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素セシウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素カリウム、フェニル化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素セシウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸セシウム、リン酸水素 2 ナトリウム、リン酸水素 2 カリウム、リン酸水素 2 リチウム、リン酸水素 2 セシウム、フェニルリン酸 2 ナトリウム、フェニルリン酸 2 カリウム、フェニルリン酸 2 リチウム、フェニルリン酸 2 セシウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムのアルコレート、フェノレート、ビスフェノール A の 2 ナトリウム塩、2 カリウム塩、2 リチウム塩、2 セシウム塩等が挙げられる

。

【0023】

また、アルカリ土類金属化合物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウム等が挙げられる。

【0024】

塩基性ホウ素化合物の具体例としては、テトラメチルホウ素、テトラエチルホウ素、テトラプロピルホウ素、テトラブチルホウ素、トリメチルエチルホウ素、トリメチルベンジルホウ素、トリメチルフェニルホウ素、トリエチルメチルホウ素、トリエチルベンジルホウ素、トリエチルフェニルホウ素、トリブチルベンジルホウ素、トリブチルフェニルホウ素、テトラフェニルホウ素、ベンジルトリフェニルホウ素、メチルトリフェニルホウ素、ブチルトリフェニルホウ素等のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、マグネシウム塩、あるいはストロンチウム塩等が挙げられる。

塩基性リン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリ-*n*-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、あるいは四級ホスホニウム塩等が挙げられる。

【0025】

塩基性アンモニウム化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニル

アンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

アミン系化合物としては、例えば、4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、2-ヒドロキシピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール、イミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メチルイミダゾール、アミノキノリン等が挙げられる。

【0026】

本願の溶融特性や色相に優れた分岐化芳香族ポリカーボネートを得るためには、エステル交換触媒の量は、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を用いる場合、ビスフェノールA 1モルに対して、金属量として1.1～6 μ モルの範囲内で用いられ、好ましくは1.2～5 μ モルの範囲内であり、さらに好ましくは1.3～4 μ モルの範囲内であり、特に好ましくは1.3～3.8 μ モルの範囲内である。上記下限量より少なければ、所望の分子量のポリカーボネートを製造するのに必要な重合活性と溶融特性をもたらす分岐成分量が得られず、この量より多い場合は、ポリマー色相が悪化し、分岐成分が多すぎて流動性が低下し、目標とする溶融特性の優れた分岐化芳香族ポリカーボネートが製造できない。また、ゲルの発生による異物量も増大してしまう。

【0027】

エステル交換反応は、一般的には二段階以上の多段工程で実施される。具体的には、第一段目の反応は140～260℃、好ましくは180～240℃の温度で0.1～10時間、好ましくは0.5～3時間反応させる。次第に反応系の圧力を下げながら反応温度を高め、最終的には200Pa以下の減圧下、240～320℃の温度で重縮合反応を行う。ここで、最終重合槽は横型であることが好ましく、横型最終重合槽の反応温度は280～300℃の範囲であることが好ま

しく、さらに、好ましくは、 $282 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

また、最終横型重合槽の滞留時間は $50 \sim 140$ 分の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、 $60 \sim 130^{\circ}\text{C}$ の範囲である。反応の形式は、バッチ式、連続式、あるいはバッチ式と連続式の組み合わせのいずれの方法でもよいが、連続式の方が特に好ましい。

【0028】

分岐化芳香族ポリカーボネート：

本発明の分岐化芳香族ポリカーボネートは、粘度平均分子量 $16,000$ 以上であることが必要であり、好ましくは、 $20,000$ 以上であり、さらに好ましくは、 $24,000$ 以上である。粘度平均分子量が $16,000$ 未満のものは、耐衝撃性等の機械的強度が低下するので好ましくない。

また、分岐化芳香族ポリカーボネートの末端OH基量は、製品の熱安定性、耐加水分解性、色相等に大きな影響を及ぼし、実用的な物性を維持せるためには、分岐化芳香族ポリカーボネートの重量に対して、 $100 \sim 1,500$ ppmの範囲内であることが必要であり、好ましくは、 $150 \sim 1,200$ ppmの範囲内であり、さらに好ましくは、 $200 \sim 1,000$ ppmの範囲内である。

【0029】

本発明の分岐化芳香族ポリカーボネートは、エステル交換法により得られる粘度平均分子量 $16,000$ 以上の芳香族ポリカーボネートであって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が $2.85 \sim 4.50$ の範囲内であることを特徴の一つとしている。この値は、分子量分布が比較的ブロードであることを示している。

また、分子量分布については (M_w/M_n) 以外の指標として、下記式 (6) で算出される粘度平均分子量 (M_v) と分子総末端数から算出される数平均分子量 (M_n') との比 (M_v/M_n') も用いられており、 (M_w/M_n) が $2.85 \sim 4.50$ の範囲内であることは、 (M_v/M_n') が $1.80 \sim 3.50$ の範囲内であることにほぼ対応している。

【0030】

【数 3】

$$\eta_{sp}/C = [\eta] \times (1 + 0.28 \eta_{sp}) \quad \text{式 (6)}$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times (M_v)^{0.83}$$

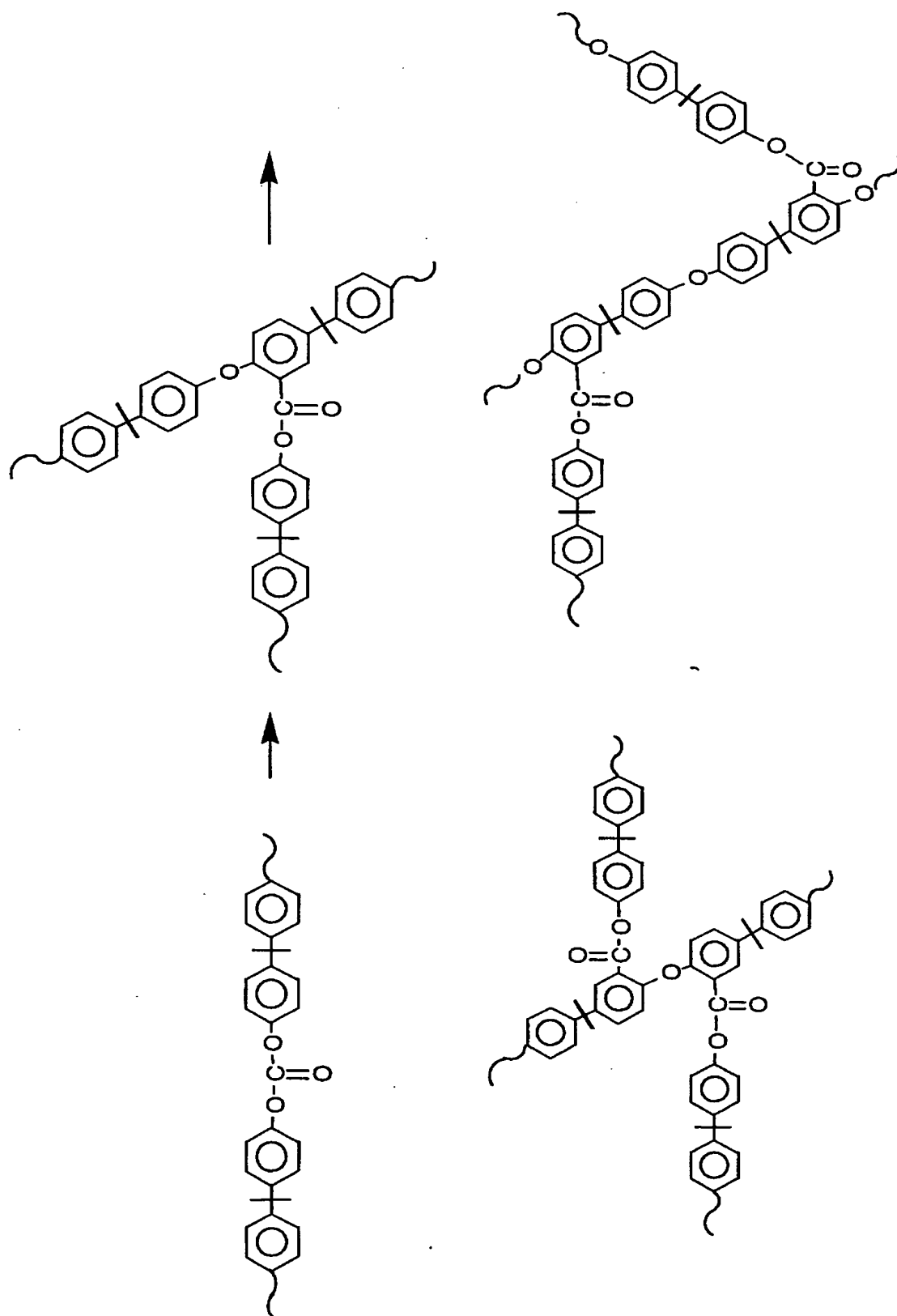
【0031】

さらに上記式 (1) で表される構造単位 1 モルに対する上記式 (2) ~ (5) で表される分岐構造単位の合計モル数の比 (mol%) が 0.15 ~ 0.45 の範囲内であることが必要である。これらの関係を満足すれば、溶融張力が高く、ブロー成形が良好で、さらに熱安定性及び色調の良いものが得られる。 M_w/M_n および M_v/M_n' 、さらに分岐化度との関係が上記範囲より小さいと、溶融張力が得られず、目標とする溶融特性の優れた分岐化芳香族ポリカーボネートが製造できず、また、上記範囲より大きいと、溶融張力が大きすぎて、流動性が劣り、目標とする溶融特性の優れた分岐化芳香族ポリカーボネートが製造できない傾向にある。(2) ~ (5) の分岐構造単位は、各々の構造単位が全て含まれているものである。

上記式 (2)、(3) の構造単位は、式 (1) を用いたポリカーボネートの溶融法 (エステル交換法) の製造方法において、重合反応系中で転位反応を併発することにより生成することが従来より知られている (例えば Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol.10, p.723(1969))。一方、さらに特定の反応条件で溶融法によりポリカーボネートを製造した場合に式 (4) 及び/又は式 (5) の構造単位が生ずることが見出された。式 (4)、(5) の構造単位の生成過程は必ずしも明確ではないが、以下のような経路を経て生成しているものと推定している。

【0032】

【化 18】



【0033】

好ましい M_w/M_n の範囲は2.90～4.00であり、更に好ましくは2.95～3.80の範囲内である。また、 M_v/M_n' は通常1.80～3.50であり、好ましくは1.85～3.40の範囲内であり、更に好ましくは1.90～3.30の範囲内である。さらに上記式(1)で表される構造単位1モルに対する上記式(2)～(5)で表される分岐構造単位の合計モル数の比の好ましい範囲は0.16～0.40mol%であり、更に好ましくは0.17～0.38mol%の範囲内である。

式(1)で表される構造単位1モルに対する上記式(4)で表される分岐構造単位のモル数の比(mol%)としては好ましくは0.005～0.15mol%であり、更に好ましくは0.006～0.12mol%である。また、式(1)で表される構造単位1モルに対する上記式(5)で表される分岐構造単位のモル数の比(mol%)としては好ましくは0.005～0.15mol%であり、更に好ましくは0.006～0.12mol%である。

本発明の分岐化芳香族ポリカーボネートは、JIS K 7210に準拠し、下記式(7)で表されるフローレイト比(MVR-R)が15～45の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、MVR-Rが18～40の範囲である。MVR-Rが上記範囲より小さいと、溶融張力が得られず、目標とする溶融特性の優れた分岐化芳香族ポリカーボネートが製造できない。また、上記範囲より大きいと、溶融張力が大きすぎて、流動性が劣り、目標とする溶融特性の優れた分岐化芳香族ポリカーボネートが製造できない。

$$MVR-R = MVR(21.6) / MVR(2.16) \quad \text{式(7)}$$

【0034】

また、本発明の分岐化芳香族ポリカーボネートは、キャピラリーレオメーター(東洋精機(株)製)を用いて、250℃で、押出速度=10mm/min、引取速度=20mm/minで測定した溶融張力が60～160mNの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、MVR-Rが80～150mNの範囲である。溶融張力が上記範囲より小さいと、樹脂が形態を維持できず、ブロー成形性の優れた分岐化芳香族ポリカーボネートが製造できない。また、上記範囲より大

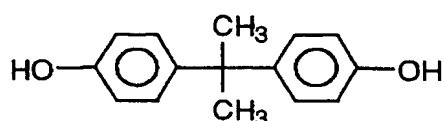
きいと、溶融張力が大きすぎて、流動性が劣り、目標とする溶融特性の優れた分岐芳香族ポリカーボネートが製造できない。

【0035】

また、上記式(1)で表される構造単位1モルに対する上記式(2)～(5)で表される分岐構造単位の合計モル数の比は、製造された芳香族ポリカーボネートをアルカリ加水分解後、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)等により各々の異種構造単位の量を、容易に求められるが、上記式(1)～(5)で表される構造単位は、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノールAを用いた場合には、該アルカリ加水分解後の、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)等では、それぞれ下記式(9)～(13)の化合物として検知される。

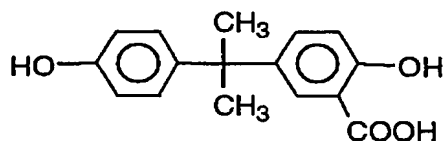
【0036】

【化19】



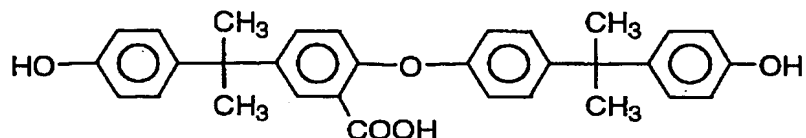
式(9)

【化20】



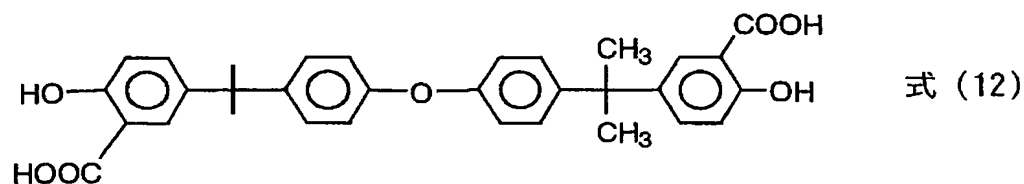
式(10)

【化21】

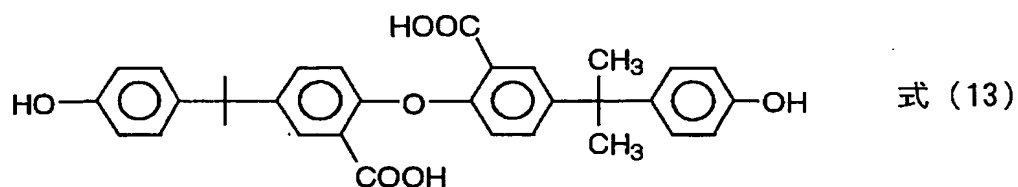


式(11)

【化 2 2】



【化 2 3】



【0037】

本発明の芳香族ポリカーボネートには通常の耐熱安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤等の添加剤を添加してもよい。このような添加剤は、熔融状態にある樹脂に添加することもできるし、また一旦ペレット化された樹脂を再熔融して添加することもできる。

【0038】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

以下の実施例及び比較例で、使用されたビスフェノール A 及び得られた芳香族ポリカーボネートの分析は、以下の測定法により行った。

(1) 粘度平均分子量 (M_v)

ウペローデ粘度計を用いて、芳香族ポリカーボネート (試料) の塩化メチレン中 20℃ の極限粘度 $[\eta]$ を測定し、以下の式より求めた。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] \times (1 + 0.28 \eta_{sp}) \quad \text{式 (6)}$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times (M_v)^{0.83}$$

(式中、 η_{sp} はポリカーボネート樹脂の塩化メチレン溶液について 20℃ で測

定した比粘度であり、Cはこの塩化メチレン溶液の濃度である。塩化メチレン溶液としては、ポリカーボネート樹脂の濃度 0.6 g/dl のものを用いる。）

【0039】

(2) 分子総末端数から算出される数平均分子量 (M_n')

サンプル 0.02 g を 0.4 ml の重クロロホルムに溶解し、 30°C で $^1\text{H-NMR}$ (日本電子社製 JNM-A1400) を用いて末端水酸基量 ($\mu\text{eq/g}$) および末端フェニル基数 ($\mu\text{eq/g}$) を測定した。両者を足し合わせることで、分子総末端数を求め、さらに、次式のように、数平均分子量 (M_n') を算出する。

末端水酸基量 ($\mu\text{eq/g}$) + 末端フェニル基数 ($\mu\text{eq/g}$) = 分子総末端数 ($\mu\text{eq/g}$)

$$M_n' = 2 \times 10^6 / (\text{分子総末端数})$$

【0040】

(3) 分岐化度 ($\text{mol}\%$)

上記式 (1) で表される構造単位 1 モルに対する上記式 (2) ~ (5) で表される分岐構造単位の合計モル数の比 ($\text{mol}\%$) で表される。具体的には、各々の構造単位の含有量は下記のようにして、求めて、上記の測定に基づき、(9) で表される構造単位 1 モルに対するそれぞれ式 (10) ~ 式 (13) で表される構造単位のモル数の比 ($\text{mol}\%$) を算出した。

芳香族ポリカーボネート (試料) 1 g を、塩化メチレン 100 ml に溶解した後、 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 18 ml 及びメタノール 80 ml を加え、さらに純水 25 ml を添加した後、室温で 2 時間攪拌して完全に加水分解した。その後、 1 規定塩酸を加えて中和し、塩化メチレン層を分離して加水分解物を得た。

加水分解物 0.05 g をアセトニトリル 10 ml に溶解し、逆相の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を使用し測定を行った。逆相液体クロマトグラフィーは、溶離液としてアセトニトリルと 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液とからなる混合溶媒を用い、アセトニトリル / 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液比率を $20/80$ からスタートし $80/20$ までグラジュエントする条件下、カラム温

度 40℃で測定を行い、検出は波長 280 nm の UV 検出器（（株）島津製作所製、SPD-6A）を用いた。

【0041】

前記式（1）～（5）で表される構造単位は、下記式（9）～（13）の化合物として検知されるので、Agilent（株）製 LC-MS（Agilent-1100）及び日本電子製 NMR（AL-400）を用いて同定した。また、各構造単位の含有量は、ビスフェノール A の検量線を作成し、ビスフェノール A のピーク面積に対する各々のピーク面積より算出した。

【0042】

（4）重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）及び Mw/Mn

分析装置には、HLC-8020（東ソー（株）製）を用い、カラムは充填剤として、それぞれ TSK 5000HXL、4000HXL、3000HXL 及び 2000HXL（いずれも東ソー（株）製）を充填した 4 本のカラム（直径 7.8 mm ϕ 、長さ 300 mm）を接続して用いた。溶離液として、テトラヒドロフランを用い、検量線には、（株）ケムコ製の標準ポリスチレン（分子量；761（Mw/Mn \leq 1.14）、2,000（Mw/Mn \leq 1.20）、4,000（Mw/Mn \leq 1.06）、9,000（Mw/Mn \leq 1.04）、17,500（Mw/Mn \leq 1.03）、50,000（Mw/Mn \leq 1.03）、233,000（Mw/Mn \leq 1.05）、600,000（Mw/Mn \leq 1.05）及び、900,000（Mw/Mn \leq 1.05）を使用して作成した。

測定は、屈折率により検出したチャートより、Mw 及び Mn をポリスチレン換算で求め、Mw/Mn を算出した。

【0043】

（5）MVR-R

JIS K 7210 に準拠し、タカラ工業（株）製メルトインデクサーを用いて、130℃で、5時間乾燥した芳香族ポリカーボネート（試料）について、280℃、荷重 21.6 kg で測定した単位時間当たりの溶融流動体積 MVR（21.6）と、同様に 280℃、荷重 2.16 kg で測定した単位時間当たりの溶融流動体積 MVR（2.16）とを用い、下式で求めた。

$$MVR-R=MVR(21.6)/MVR(2.16) \quad \text{式(7)}$$

【0044】**(6) 色相 (YI)**

130℃で、5時間乾燥した芳香族ポリカーボネート（試料）から射出成形機を用い以下の条件で成形品を得た。

360℃で射出した100mm×100mm×3mm厚のプレスシートについて、カラーテスター（スガ試験機株式会社製SC-1-CH）で、色の絶対値である三刺激値XYZを測定し、次の関係式により黄色度の指標であるYI値を計算した。

$$YI=(100/Y) \times (1.28 \times X - 1.06 \times Z)$$

このYI値が大きいほど着色していることを示す。

【0045】**(5) 溶融張力 (mN)**

キャピラリーレオメーター（東洋精機（株）製）を用いて、130℃で、5時間乾燥した試料について、250℃で、押出速度=10mm/min、引取速度=20mm/minで測定した。

(6) ブロー成形性

130℃で、5時間乾燥した試料について、押出機により250℃で熔融した樹脂を金型に供給した後、18Lのボトルをブロー成形し、成形性を確認した。

【0046】**[実施例1]**

ジフェニルカーボネートとビスフェノールAとを、窒素ガス雰囲気下、一定のモル比（DPC/BPA=1.040）に混合調製した熔融液を、88.7kg/時の流量で、原料導入管を介して、220℃、 1.33×10^4 Paに制御した容量100Lの第1 縦型攪拌重合槽内に連続供給し、平均滞留時間が60分になるように、槽底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ、液面レベルを一定に保った。また、上記混合物の供給を開始すると同時に、触媒として、炭酸セシウム水溶液をビスフェノールA 1モルに対し、1.0 μモル

(金属量として、ビスフェノール A 1 モルに対し、 2.0μ モル) の割合で連続供給した。

【0047】

槽底より排出された重合液は、引き続き、第 2、第 3 の縦型攪拌重合槽 (容量 100 L) 及び第 4 の横型重合槽 (容量 150 L) に逐次連続供給され、第 4 重合槽底部のポリマー排出口から抜き出された。次に、熔融状態のままで、このポリマーを 2 軸押出機に送入し、p-トルエンスルホン酸ブチル (触媒として使用した炭酸セシウムに対して 4 倍モル量) を連続して混練し、ダイを通してストランド状として、カッターで切断してペレットを得た。第 2～第 4 重合槽での反応条件は、それぞれ第 2 重合槽 (240°C 、 $2.00 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、 75 rpm)、第 3 重合槽 (270°C 、 66.7 Pa 、 75 rpm)、第 4 重合槽 (285°C 、 67 Pa 、 5 rpm) で、反応の進行とともに高温、高真空、低攪拌速度に条件設定した。また、反応の間は、第 2～第 4 重合槽の平均滞留時間が 60 分となるように液面レベルの制御を行い、また、同時に副生するフェノールの留去も行った。

粘度平均分子量 24,500 のポリカーボネートが得られ、 M_w/M_n 、 M_v/M_n 、分岐化度、色相 (YI)、熔融張力、ブロー成形性を測定した。結果を表-1 に示す。

【0048】

[実施例 2～3、比較例 1～3]

実施例 1 において、表-1 に記載の条件で製造した以外は実施例 1 と同様の方法で重合を行い、芳香族ポリカーボネートを製造した。結果を表-1 に示した。

【0049】

【表1】

表 1

船媒	種類 濃度 $\mu\text{mol/BPA-mol}$ 7μl/金屬濃度 $\mu\text{mol/BPA-mol}$	実施例1 Cs2C03 0.60 1.20	実施例2 Cs2C03 1.50 3.00	実施例3 Cs2C03 2.50 5.00	比較例1 Cs2C03 0.40 0.80	比較例2 Cs2C03 3.50 7.00	実施例3 Cs2C03 2.50 5.00
第1 縦型攪拌重合槽	温度 $^{\circ}\text{C}$ 圧力 Pa 滞留時間 min	220 1.33×10^4 60	220 1.33×10^4 60	220 1.33×10^4 60	220 1.33×10^4 60	220 1.33×10^4 60	220 1.33×10^4 60
第2 縦型攪拌重合槽	温度 $^{\circ}\text{C}$ 圧力 Pa 滞留時間 min	240 2.00×10^3 60	240 2.00×10^3 60	240 2.00×10^3 60	240 2.00×10^3 60	240 2.00×10^3 60	240 2.00×10^3 60
第3 縦型攪拌重合槽	温度 $^{\circ}\text{C}$ 圧力 Pa 滞留時間 min	270 67 60	270 67 60	270 67 60	270 67 60	270 67 60	270 67 60
第4 横型攪拌重合槽	温度 $^{\circ}\text{C}$ 圧力 Pa 滞留時間 min	285 67 60	285 67 60	285 67 60	305 67 60	285 400 60	275 67 60
Mv		24,500	26,500	28,500	24,400	24,700	22,000
Mw/Mn		2.90	3.3	3.55	2.7	2.75	2.81
Mv/Mn'		2.05	2.12	2.20	1.70	1.75	1.77
分岐化度 (mol%)	式 (2) 構造単位 式 (3) 構造単位 式 (4) 構造単位 式 (5) 構造単位 分岐構造単位合計	0.12 0.04 0.01 0.01 0.18	0.17 0.07 0.03 0.03 0.30	0.20 0.09 0.05 0.05 0.39	0.10 0.03 0.001 0.001 0.132	0.25 0.12 0.18 0.18 0.73	0.13 0.09 0.002 0.002 0.224
MVR-R	(g/min)/(g/min)	17.0	24.5	29.5	12.2	48.0	14.0
色相	Y I	1.20	1.35	1.51	2.71	4.50	1.41
溶融張力	mN	71	115	130	28	171	55
プロ-成形性		良好	良好	良好	不良	不良	不良

【0050】

【発明の効果】

本発明によれば、芳香族ポリカーボネートは、高荷重での流動性が改良され、さらに良好な色相を有するので、押出による加工及び射出成形、特に高融体強度及び押出物の優れた形状保持特性を有する材料を必要とするブロー成形による中空部分及び大型パネルや異形押出によるシートの用途に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

色相に優れ、かつ、熔融強度等の熔融特性に優れた、分岐化芳香族ポリカーボネートを提供すること。

【解決手段】

エステル交換法により得られる粘度平均分子量 16,000 以上の芳香族ポリカーボネートであって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 2.85 ~ 4.50 の範囲内であり、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物骨格を有する構造単位 1 モルに対する熔融重合反応の過程で転位反応によって生成した構造単位の合計モル数の比が 0.15 ~ 0.45 であることを特徴とする分岐化芳香族ポリカーボネート。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 1 1 9 5 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
氏 名 三菱化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号
氏 名 三菱化学株式会社